

## ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{Co}_7\text{X}_8$

Акрамов Д.Ф.<sup>1</sup>, Бабурина И.Д.<sup>1</sup>, Селезнева Н.В.<sup>1</sup>, Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНуМ, г. Екатеринбург, Dmaster96@mail.ru

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Пирротин ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) является широко распространённым в природе минералом. Как пирротин, так и его изоструктурные синтетические аналоги состава  $\text{M}_7\text{X}_8$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) обладают слоистой кристаллической структурой типа NiAs. В зависимости от условий синтеза в соединениях  $\text{M}_7\text{X}_8$  могут реализовываться различные сверхструктуры. Так, природный пирротин обладает сверхструктурой 4C  $[(2\sqrt{3})a \times 2a \times 4c]$ , где  $a$  и  $c$  параметры элементарной ячейки NiAs. Синтез соединения  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  с последующей закалкой от  $T = 220^\circ\text{C}$  приводит к формированию сверхструктуры типа 3C  $[2a \times 3c]$  [Wang, 2005; Takayama, 2006]. В отличие от халькогенидов железа  $\text{Fe}_7\text{X}_8$ , которые являются ферромагнетиками, соединения с кобальтом  $\text{Co}_7\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) не обладают дальним магнитным порядком и проявляют парамагнетизм Паули [Miller, 2005]. Кобальт, в данных соединениях, имеет нулевой магнитный момент, хотя элементы триады железа ( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), как хорошо известно, являются ферромагнетиками. В проведенных ранее исследованиях было показано, что в системах  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{X}_8$  увеличение концентрации кобальта приводит к уменьшению среднего магнитного момента на атом переходного металла, к снижению температуры магнитного упорядочения и к исчезновению дальнего магнитного порядка при концентрациях кобальта  $x \geq 4$  [Baranov, 2015].

Уменьшение магнитного момента Fe при замещении кобальтом связывают со сближением слоев, так как замещение железа кобальтом приводит к сильному уменьшению параметра решетки  $c_0$  (до 10% при  $x=7$ ). При этом в качестве основных механизмов рассматривают переход из высокоспинового состояния в низкоспиновое из-за увеличения кристаллического поля, а также делокализацию электронов из-за перекрытия 3d орбиталей. Возможно, что коллективизация 3d электронов является также основной причиной, приводящей к парамагнетизму Паули в соединениях  $\text{Co}_7\text{X}_8$  с кобальтом и с никелем. Известно, что в системе  $\text{Co}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$  при замещении серы селеном образуется непрерывный ряд твердых растворов с гексагональной структурой типа NiAs без упорядочения вакансий [Miller, 2005]. Соединения остаются в парамагнитном состоянии, несмотря на различия межатомных расстояний в  $\text{Co}_7\text{S}_8$  и  $\text{Co}_7\text{Se}_8$ .

Для того, чтобы выяснить роль межатомных расстояний в формировании магнитных свойств соединений типа  $\text{M}_7\text{X}_8$ , в настоящей работе выполнен синтез соединений  $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$  с замещением селена теллуром и проведено исследование кристаллической структуры, электрического сопротивления и магнитных свойств синтезированных образцов. Теллур выбран в качестве замещающего элемента, исходя из того, что он имеет такую же валентность (-2), что и селен, но обладает большим ионным радиусом (2.070 Å) по сравнению с селеном (1.840 Å)

Соединения  $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$  были получены по одностадийной методике твердофазным синтезом в вакуумированных кварцевых ампулах. Смесь исходных элементов ( $\text{Co}, \text{Se}, \text{Te}$ ) нагревали постепенно, с выдержкой в 12 часов, при температурах:  $240^\circ\text{C}$ ,  $470^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  – затем отжигали при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение пяти дней. Дальнейшая гомогенизация проходила при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение трех недель с промежуточным перетиранием образцов и охлаждением ампул на воздухе. Аттестация фазового состава проводилась на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение). Исследование зависимости электрического сопротивления от температуры проводилось стандартным 4-х контактным способом на постоянном токе с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree 204 в интервале температур 16–300 К. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялись с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-XL-5 и установки PPMS (Quantum Design, США) в температурном интервале 2–350 К и в магнитных полях до 90 кЭ.

Соединение  $\text{Co}_7\text{Se}_8$  кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой  $P3_121$ . В нашем случае,  $\text{Co}_7\text{Se}_8$  является структурным аналогом соединения  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ : атомы кобальта и вакансии упорядочиваются с образованием сверхструктуры 3C; параметры элементарной ячейки  $a = b = 7.192(2)$  Å,  $c = 15.793(5)$  Å. Обнаружено, что уже незначительное замещение селена теллуром с концентрацией  $y = 0.1$  приводит к разупорядочению в катионной подрешетке и к изменению локального окружения атомов металла. До концентрации теллура  $y = 0.6$  образцы кристалли-

зуются в гексагональной сингонии, пространственная группа  $P-3m1$ . Замещение в системе  $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$  ожидало приводит к увеличению параметров решетки, однако эти изменения носят анизотропный характер. Установлено, что основные изменения происходят в базисной плоскости  $ab$ . Например, при достижении концентрации теллура  $y = 0.6$  параметр  $a$ , характеризующий расстояние между атомами кобальта в слое, увеличивается на 5,5 %, а параметр  $c$  только на 2 %. Анизотропные деформации кристаллической решетки в случае замещения селена теллуrom, по-видимому, обусловлены большей поляризуемостью электронной оболочки теллура и увеличением степени ковалентности связей металл-халькоген при увеличении содержания теллура.

Установлено, что в отличие от соединения  $\text{Co}_7\text{Se}_8$ , для которого наблюдается слабая температурная зависимость магнитной восприимчивости выше 100 К, характерная для парамагнетиков Паули, восприимчивость замещенных образцов  $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$  уменьшается с ростом температуры и температурная зависимость становится более выраженной при увеличении содержания теллура. Такое поведение свидетельствует о появлении Кюри-Вейсовского вклада в полную магнитную восприимчивость от локализованных магнитных моментов, возникающих на атомах кобальта по мере замещения селена теллуrom. Оценка эффективного магнитного момента на атомах кобальта с использованием обобщенного закона Кюри-Вейса показала, что эффективный магнитный момент, рассчитанный на формульную единицу, увеличивается с ростом концентрации теллура и в соединении  $\text{Co}_7(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_8$  достигает значения  $\mu_{\text{эфф}} = 0.74 \mu_B$ .

Полученные данные позволяют заключить, что замещение селена теллуrom в соединениях  $\text{Co}_7(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_8$  вызывает анизотропное увеличение межатомных расстояний и приводит к появлению магнитного момента на атомах кобальта, по-видимому, из-за увеличения степени локализации 3d электронных состояний.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-02-00480 и 16-03-00733) и финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D. and Sherstobitova E.A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type  $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$  chalcogenides ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Co}$ ) // Journal of Physics: Condensed Matter. Vol.27. 2015. P. 286003 (12pp).
2. Miller V.L., Lee W.L., Lawes G., Ong N.P., Cava R.J. Synthesis and properties of the  $\text{Co}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  and  $\text{Ni}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  solid solutions // Journal of Solid State Chemistry. V. 178. 2005. P. 1508 – 1512.
3. Takayama T., Takagi H. Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  // Appl. Phys. Lett. 88. 2006. P.012512.
4. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.125$ ): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // Phase Transitions. Vol. 78. N. 7–8, 2005, P. 547–567.